

特開平10-212249

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
 C07C 7/04  
 B01D 3/22  
 C07B 63/00  
 C07C 11/12  
 17/363

識別記号 庁内整理番号

F I  
 C07C 7/04  
 B01D 3/22  
 C07B 63/00  
 C07C 11/12  
 17/363

技術表示箇所

Z

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-18261

(71)出願人 000004628

(22)出願日 平成9年(1997)1月31日

株式会社日本触媒  
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 松本 初

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 荒川 和清

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の  
1 株式会社日本触媒内

(54)【発明の名称】易重合性有機化合物の精製方法および精製装置

## (57)【要約】

【課題】 アクリル酸などの易重合性化合物を精製する際の、精製装置内での易重合性化合物の重合を防止して、効率よく精製する方法を提供する。

【解決手段】 精製装置内のトレイ支持部材としての、サポートリング、ラグ、サポートビームなどの表面での液体の滞留を防止するために、これら部材の水平面に液体通過口を設けて、液体が速やかに下方に落下するようとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 易重合性有機化合物を精製する際に、精製装置内の構成部材の表面に実質的に液体の滞留がないようにすることを特徴とする易重合性有機化合物の精製方法。

【請求項 2】 構成部材がトレイ支持部材または充填物支持部材であり、その水平面に液体通過口を設ける請求項 1 記載の精製方法。

【請求項 3】 トレイ支持部材がラグ、サポートリング、サポートピームおよびクランプであり、その少なくとも一つの水平面に液体通過口を設ける請求項 2 記載の精製方法。

【請求項 4】 トレイ支持部材または充填物支持部材の水平面に液体通過口を設けたことを特徴とする易重合性有機化合物の精製装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は易重合性有機化合物の精製方法および精製装置に関する。更に詳しくは、本発明はアクリル酸、メタクリル酸などの易重合性有機化合物を蒸留などにより精製する際にこれら化合物の重合を防止し効率よく精製する方法および精製装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 アクリル酸、メタクリル酸などの易重合性有機化合物を重合防止剤の存在下に蒸留、精製して製品とすることは工業的に広く行われている。

【0003】 しかし、易重合性有機化合物を蒸留する際には、これら化合物が蒸留装置内の構成部材の表面に液体として滞留することにより重合することは不可避なものであり、通常、蒸留装置からの抜出し液をストレーナーに通して重合物を分離したり、あるいは運転を中止して蒸留装置内に蓄積した重合物を人為的に除去することが行われている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、易重合性有機化合物を精製する際に、精製装置内での重合を効果的に防止し、効率よく易重合性有機化合物を精製する方法、および精製装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、アクリル酸などの易重合性有機化合物を蒸留する際に、蒸留装置内の構成部材の表面に実質的に液体が滞留しないようにして蒸留を行うと蒸留装置内での重合を効果的に防止できること、また液体の滞留を防止するためには構成部材、特にトレイ支持部材または充填物支持部材の水平面に液体を通すための開口、すなわち液体通過口を設ければよいことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明は、易重合性有機化合物を精製する

際に、精製装置内の構成部材の表面に実質的に液体の滞留が生じないようにすることを特徴とする易重合性有機化合物の精製方法である。

【0007】 また、本発明は、トレイ支持部材または充填物支持部材の水平面に液体通過口を設けたことを特徴とする易重合性有機化合物の精製装置である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明において精製する易重合性有機化合物とは、(メタ)アクリル酸(アクリル酸およびメタクリル酸を意味する)などの不飽和カルボン酸；

この不飽和カルボン酸の炭素数1～8のアルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなど；この不飽和カルボン酸の炭素数1～3のヒドロキシアルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなど；この不飽和カルボン酸の炭素数2～4のジアルキルアミノエチルエステル、例えば(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステルなど；この不飽和カルボン酸のグリシジルエステル；ビニル基含有化合物、例えばアクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニルなど；およびジオレフィン化合物、例えばブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどを意味する。

【0009】 本発明にいう精製とは、上記易重合性有機化合物の蒸留、放散および吸収を意味する。ここで、蒸留操作とは、液体混合物を各成分の蒸気圧の違いを利用して分離する操作であり、操作方法としては、単蒸留、多段蒸留、共沸蒸留、水蒸気蒸留などを挙げることができる。放散操作とは、溶液に溶けている一つまたは二つ以上の成分を、その成分を含まないガスを溶液と接触させることにより追い出す操作である。また、吸収操作とは、ガス混合物中の一つまたは二つ以上の成分を溶媒に吸収させる操作である。

【0010】 以下、易重合性有機化合物としてアクリル酸を選び、これを蒸留して精製する場合を例に挙げて説明する。

【0011】 アクリル酸はプロピレンなどを酸化触媒の存在下、分子状酸素含有ガスで気相酸化して得られるが、通常、図1に示すように、アクリル酸を含有した反応生成ガスを吸収塔に導入し、ここで冷却、凝縮してアクリル酸水溶液とし、これから軽沸点物を除去した後、溶媒分離塔に導入し、ここでアクリル酸を分離し、分離したアクリル酸を蒸留塔に導入し、ここで蒸留して精製(製品)アクリル酸とする。

【0012】 アクリル酸の蒸留に際しては、通常、複数のトレイを内装した、すなわち多段の蒸留塔が用いられ、このトレイはトレイ支持部材によって蒸留塔内に固定されている。

【0013】 上記トレイ支持部材は、通常、蒸留塔内壁

にボルト締めまたは溶接により固定されたラグ、このラグの上にボルト締めまたは溶接により固定されたサポートリング、およびトレイを補強するために、ラグにボルト締めまたは溶接によって固定された少なくとも一つのサポートビームによって構成されている。

【0014】図2は、サポートリング2、ラグ3およびサポートビーム4の配置状態を示す断面説明図（他は図示していない）である。

【0015】図3は、トレイ1およびサポートリング2の配置状態を示す断面説明図である（他は図示していない）。なお、トレイ1は、通常、複数個の組み合せで使用されるが、ここでは便宜上、1体的に示してある。

【0016】図4は、サポートリング2とサポートビーム4との配置状態を示す平面説明図である（他は図示していない）。なお、サポートビームの数は任意であるが、通常、複数個のサポートビームが設けられる。

【0017】また、図5は、トレイ1をサポートリング2に固定、保持する一つの態様を示す断面説明図であり、トレイ1は、ワッシャ5、クランプ6およびボルト7を用いて、サポートリング2に固定されている。

【0018】本発明は、上記のようなトレイ支持部材、具体的にはサポートリング2、ラグ3、サポートビーム4およびクランプ6の表面に実質的に液が滞留しないようにし、そのためにこれらトレイ支持部材の水平面に液体を通すための液体通過口、具体的にはサポートリング2、ラグ3、サポートビーム4およびクランプ6の少なくとも一つの水平面に液体通過口（リキッドホール）を設けることを特徴とするものである。

【0019】図5においては、サポートリング2にリキッドホール8が設けられている。

【0020】さらに、本発明においては、図6に示すように、ワッシャ5に切り欠き9を設けてよい。

【0021】このようにトレイ支持部材の少なくとも一つの水平面に液体通過口を設けることにより、トレイ支持部材の表面上に存在する液体（アクリル酸）は速やかに液体通過口を通過して下方に落下し、トレイ支持部材上で滞留する間の加熱によるアクリル酸の重合が効果的に防止される。

【0022】上記リキッドホールの大きさ、数およびピッチ（間隔）はトレイ支持部材の大きさなどによって変わるので一概に特定できないが、トレイを支持するに必要な強度が損なわれない範囲において、トレイ支持部材の表面の液が下方に速やかに通過するに必要な大きさ、数およびピッチに適宜決定することができる。ただし、リキッドホールが大きすぎると気液の接触が十分におこなわれることなく液が落下してしまうので蒸留性能の面から好ましくなく、一方小さすぎると液の滞留が起こって重合を効果的に防止することができない。

【0023】なお、リキッドホールの形状は特に制限はなく、円形、半円形などのいずれでもよいが、通常、円

形または半円形である。

【0024】図7は、サポートリング2の一部平面図であり、複数個のリキッドホール8がサポートリング2に設けられている。

【0025】サポートリング2の場合、その一具体例においては、その幅は20～100mmである。このようなサポートリングの場合、内径が3～30mm、好ましくは5～20mm、更に好ましくは6～15mmのリキッドホールを25～50mm、好ましくは50～40mm、更に好ましくは100～200mmのピッチで設けるのがよい。

【0026】なお、トレイ1はサポートリング2に設けたりキッドホールの全面を覆わないように取り付けるべきであるが、トレイ1がサポートリング2に設けたりキッドホール8の全面を覆うことが避けられない場合には、このリキッドホール8に、大きさ、数およびピッチにおいて概ね対応するホールをトレイ1に設けて、液が速やかに下方に通過するようにする。

【0027】ラグ3の場合、前記のとおりサポートリング2およびサポートビーム4とボルト締めまたは溶接されていることから、ラグ3に設けるリキッドホールは、サポートリング2およびサポートビーム4に設けたりキッドホール8と、その数、大きさおよびピッチを概ね一致させて、液体が容易に通過するようにすればよい。また、サポートビーム4の場合、その一具体例においては、その幅は30～100mmであり、内径8～30mmのボルトホールが50～500mmのピッチで設けられている。このようなサポートビームの場合、内径が3～30mm、好ましくは5～20mm、更に好ましくは6～15mmのリキッドホールを、好ましくはサポートビームの幅の中央線に沿って、50～500mm、好ましくは100～400mm、更に好ましくは100～200mmのピッチで設けるのがよい。

【0028】なお、サポートビーム4には、トレイ1がボルト締めにより固定されるが、この時、トレイ1はサポートビーム4のリキッドホールの全面を覆わないように取り付けるべきであるが、全面を覆うことが避けられない場合には、サポートビーム4に設けたりキッドホールと大きさ、数およびピッチにおいて概ね一致するホールをトレイ1に設けて液体が容易に通過するようにする。

【0029】ワッシャ5に設ける切り欠き9の大きさについては、その機能が損なわれない範囲内で適宜決定することができる。この切り欠き9をワッシャ5に設けることによりワッシャ5の内部での液体の滞留が防止され、アクリル酸の重合を防止することができる。

【0030】本発明においては、上記のようなリキッドホールをラグ、サポートリング、サポートビームおよびクランプのいずれかに設けても、あるいはこれら全てに設けてよい。また、これと同時にワッシャに切り欠きを

設けてもよい。

【0031】以上、本発明をアクリル酸の蒸留を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、その他の化合物の精製にも適用されるものであることはいうまでもない。また、充填物支持部材についても、その水平面に液体通過口を設けることにより、易重合性化合物を精製する際に、その重合を効果的に防止することができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に 10 説明する。

【0033】実施例1

プロピレンの接触気相酸化反応により得られるアクリル酸含有反応ガスを水と接触させてアクリル酸水溶液を得た。この水溶液を水分離塔をへた後に蒸留塔に導入し、蒸留を行った。

【0034】この蒸留塔は内径1800mm、段数50段のステンレス鋼製(SUS316)のシープトレイを内装したステンレス鋼製(SUS316)の蒸留塔である。シープトレイは、図5に示すように、サポートリングにワッシャおよびクランプを用いて固定されている。このサポートリングは幅50mmのものであり、内径6mmの円形のリキッドホール28個がピッチ200mmで設けられている。なお、ラグにもサポートリングに設けたリキッドホールに対応するホールを設けてリキッドホールを貫通させてある。

【0035】蒸留は、塔頂の温度63℃、圧力35mmHg、塔底の温度100℃、圧力120mmHg、還流比1.4の条件下に連続運転を行った。なお、重合防止剤としてハイドロキノンを使用し、塔内ベーパーに対して50ppmとなるように還流液に添加し、また塔底より酸素含有ガスを一定量供給して塔内に導入した。

【0036】以上の条件下に約1ヶ月の連続運転を行った後、解体点検して重合物の付着量を測定した。また、この期間中にストレーナーに付着した重合物を洗浄除去するに必要な回数を求めた。結果を表1に示す。

【0037】実施例2

実施例1において、サポートリングに設けるリキッドホールのピッチを100mmに変更した以外は実施例1と同様にして蒸留を行った。結果を表1に示す。

比較例1

実施例1において、サポートリングにリキッドホールを全く設けなかった以外は実施例1と同様にして蒸留を行った。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	液体通過口		塔内重合物 生成量 (kg)	ストレーナー 洗浄頻度
	内径 (mm)	ピッチ (mm)		
実施例1	6	200	3	1回/7日
	2	6	100	同上
比較例1	—	—	10	1回/1日

【0039】

【発明の効果】易重合性化合物の精製に際し、滞留防止の液体通過口(リキッドホール)を設けることにより精製装置内での易重合性化合物の重合を効果的に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アクリル酸の製造系統図である。

【図2】サポートリング、サポートビームおよびラグの配置状態を示す断面説明図である。

【図3】トレイとサポートリングとの配置状態を示す断面説明図である。

【図4】サポートリングとサポートビームとの配置状態を示す平面説明図である。

【図5】トレイをサポートリングに固定する一つの態様を示す断面説明図である。

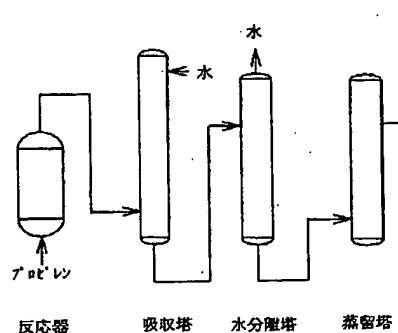
【図6】切り欠きを設けたワッシャの平面説明図である。

【図7】サポートリングの一部平面図である。

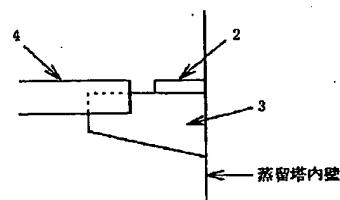
【符号の説明】

1	トレイ
2	サポートリング
3	ラグ
4	サポートビーム
40	5 ワッシャ
6	クランプ
7	ボルト
8	リキッドホール
9	切欠き

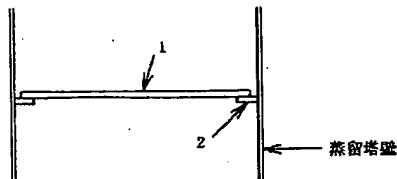
【図 1】



【図 2】

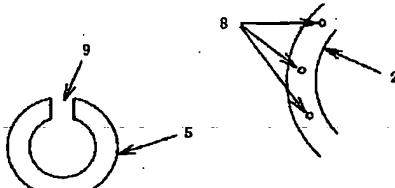


【図 3】

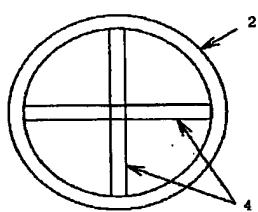


【図 7】

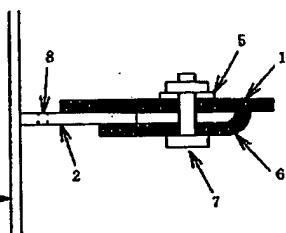
【図 6】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

21/21

57/07

識別記号

府内整理番号

F I

21/21

57/07

技術表示箇所